

PAT-NO: JP403152552A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03152552 A

TITLE: IMAGE FORMING METHOD

PUBN-DATE: June 28, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUWAJIMA, TETSUTO

TOMIYAMA, KOICHI

TAKIGUCHI, TAKESHI

KUKIMOTO, TSUTOMU

YUSA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01289877

APPL-DATE: November 9, 1989

INT-CL (IPC): G03G009/08, G03G009/087

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the reproducibility of microspots by specifying a developer having a cleaning stage which comes into pressurized contact with a photosensitive body of $\leq 4.0 \times 10^{-2}$ cm stock removal by a Taber abrader at 0.2 to 2.0 mm penetration depth of a rubber blade and $20 \leq 50$ g/m contact pressure P.

CONSTITUTION: The developer has a magnetic toner contg. a binder resin having an acid group, magnetic material and polyalkylene. The volume average grain size of the magnetic toner is 6 to 8 μ m. The developer is a magnetic developer having 1.8 to 3.5 cm²/g BET specific surface area, 0.4 to 0.52 g/cm³ loose apparent density and 1.45 to 1.8 g/cm³ true density. The developer further contains 0.6 to 1.5 pts.wt. hydrophobic inorg. fine powder treated with silicone oil or varnish in 100 pts.wt. developer and further contains 1 to 30 pts.wt. polymerizable monomer unit contg. a carboxyl group or an acid group consisting of the acid anhydride thereof in 100 pts.wt. binder resin. The acid value thereof is 1 to 70. The images having the excellent reproducibility of the microparts are obtd. in this way.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-152552

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月28日

G 03 G 9/08
9/087

7144-2H G 03 G 9/08 3 7 5
3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全16頁)

⑮ 発明の名称 画像形成方法

⑯ 特 願 平1-289877

⑰ 出 願 平1(1989)11月9日

⑱ 発 明 者	桑 嶋	哲 人	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	富 山	晃 一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	瀧 口	剛	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	久 木	元 力	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	遊 佐	寛	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キャノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄			外1名

明 細 書

1. 発明の名称

画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) テーパー摩耗試験機による削れ量が $4.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ 以下の感光体にゴムブレードを侵入量 $0.2 \sim 2.0 \text{ mm}$ 、当接圧 P が $20 < P \leq 50 \text{ g/mm}$ で圧接する、現像剤のクリーニング工程を有する画像形成装置に於ける画像形成方法であって、該現像剤が、少なくとも結着樹脂、磁性体及びポリアルキレンを含有する磁性トナーを有し、磁性トナーの体積平均粒径が $6 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、現像剤が BET 比表面積が $1.8 \sim 3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ゆるみ見掛密度が $0.4 \sim 0.52 \text{ g/cm}^3$ 、真密度が $1.45 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ である磁性現像剤であり、該現像剤中、磁性トナー100重量部当り、シリコンオイル又はワニス処理した疎水性無機微粉体 $0.6 \sim 1.6$ 重量部を含有し、更に結着樹脂100重量部中にカルボキシル基或はその酸無水物からなる酸基を含む重合性モノマー単

位を1～30重量部含有し、且つ酸価が1～70であることを特徴とする画像形成方法。

(2) ポリアルキレンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーのクロマトグラムに於ける分子量分布が分子量2,000～80,000の範囲に主たるピークをもち分子量300～2,000の範囲に従たるピークを少なくとも1つ有することを特徴とする請求項(1)記載の画像形成方法。

(3) ゴムブレードの硬度が $60 \sim 80^\circ$ であり、感光体への当接角 θ が鋭角であることを特徴とする請求項(1)及び(2)記載の画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷の如き画像形成法に於ける静電荷像を現像剤で可視化するための画像形成方法に関する。

さらに詳細には電子写真プロセスに於いて OPC 等の感光体を使用し、ブレードクリーニング方式等の感光体への強い圧接が行われる様なクリーニングを行う画像形成装置において体積平均粒径

6～8 μ mの磁性現像剤を用いた画像形成方法に関する。

【従来の技術】

従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報（米国特許第3,666,363号明細書）、特公昭43-24748号公報（米国特許第4,071,361号明細書）等、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像を現像粉（以下トナーと称す）を用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、熱圧或は溶剤蒸気などにより定着して複写物を得るものである。又トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常、感光体上の残余のトナーを除去するための工程が設けられている。

電氣的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法は例えば、米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同

2,221,776号明細書に記載されている粉末露法等がある。又、磁性トナーを使用する方法として、米国特許第3,909,258号明細書に記載されている導電性トナーを使用するマグネドライ法、トナー粒子の誘電分極を使用する方法、トナーの攪乱による電荷移送の方法、又、近年本出願人が提案した特願昭54-42141号公報、特開昭55-18656号公報の如き潜像に対してトナー粒子を飛翔させて現像する方法がある。

これらの現像法に適用するトナーとしては、従来、天然或は合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉末が使用されている。例えば、ポリスチレンなどの結着樹脂中に着色剤を分散させたものを1～30 μ 程度に微粉碎した粒子がトナーとして用いられている。磁性トナーとしてはマグネタイト等の磁性体粒子を含有せしめたものが用いられている。一方、いわゆる二成分系現像剤を用いる方式の場合には、トナーは通常、ガラスビーズ、鉄粉などのキャリア粒子と混合して用いる。

このような磁性乾式現像剤を使用する方法におい

て、良好な画質の可視画像を形成するためには、現像剤が高い流動性を有し、かつ均一な帯電性を有することが必要であり、そのために従来よりケイ酸微粉末をトナー粉末と混合して外添することが行われている。然るにケイ酸微粉末はそのままでは親水性であるためにこれが添加された現像剤は空気中の湿気により凝集を生じて流動性が低下したり、甚だしい場合にはシリカの吸湿により現像剤の帯電性能を低下させてしまう。そこで疎水化処理したケイ酸微粉末を用いることが特開昭46-5782号、特開昭48-47345号、特開昭48-47346号等で提案されている。具体的には例えばケイ酸微粉末とジメチルジクロルシラン等の有機ケイ素化合物とを反応させ、ケイ酸微粉末表面のシラノール基を有機基で置換し、疎水化したケイ酸微粉末が用いられている。

又、近年小型で安価なパーソナルユースの複写機やレーザープリンタ等が出現し、これらの小型機に於いてはメンテナンスフリーの立場から、感光体、現像器、クリーニング装置等を一体化した

カートリッジ方式が用いられ、このカートリッジ方式を使い捨てとするところから、高価な感光体を使用することができずいわゆる有機光導電体(OPC)等が感光体として使用されている。

更に、パーソナルユースに適した形態として複写機やレーザープリンタ自体を小型化する必要があり、感光体としてのドラム径も小さなものが要求されている。

又、クリーニング装置も装置を簡単にすることが可能ないわゆるブレードクリーニングが用いられている。

同様に現像剤としても現像器の構造を簡単にできることから一成分系磁性現像剤を使用することが望まれる。

又現像剤のクリーニングに関わるいくつかの問題点を改良したトナーとして特開昭61-241766号公報では特定の分子量分布をもつポリアルキレンを用いたトナーが提案され、特開昭63-139368号公報では表面の軟い感光体とゴムブレードクリーニングに適したトナーが提案されているが近年画

像品質への要求も次第に厳しくなっており、極めて微細な潜像に至るまでつぶれたりとぎれたりすることなく忠実に再現することが求められている。それに伴いトナーの粒径も小粒径化する方向にあり特開平1-112253号公報では体積平均粒径4～9 μm の現像剤が提案されている。

しかし一般にトナーの粒径が小さくなるほど比表面積が大きくなるため感光体表面との摩擦を生じ易く、又凝集性が增大することから流動性確保のためにより多くの無機微粉体の添加が必要となり感光体表面を削ることによる白ヌケ現象、又感光体に傷をつけてしまうことによるフィルミング等を助長し画像欠損を生じてしまう傾向がある。

このため粒径の小さいトナーは実用化が困難であった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的はデジタル潜像における微小スポットの再現性に優れた現像剤を用いた画像形成方法の提供にある。

又本発明の目的はクリーニングブレード方式等

感光体への圧接が行なわれる様なクリーニング工程において感光体削れや感光体汚染による画像欠損を生じさせない画像形成方法の提供にある。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明の特徴とするところはテーバー摩耗試験機による削れ量が $4.0 \times 10^{-3} \text{cm}^3$ 以下の感光体にゴムブレードを侵入量0.2～2.0mm、当接圧Pが $20 < P \leq 50 \text{g/mm}$ で圧接する現像剤のクリーニング工程を有する画像形成装置に於ける画像形成方法であって、該現像剤が、少なくとも結着樹脂、磁性体及びポリアルキレンを含有する磁性トナーを有し、磁性トナーの体積平均粒径が6～8 μm であり、現像剤がBET比表面積が $1.8 \sim 3.5 \text{m}^2/\text{g}$ 、ゆるみ見掛密度が $0.4 \sim 0.52 \text{g/cm}^3$ 、真密度が $1.45 \sim 1.8 \text{g/cm}^3$ である磁性現像剤であり、且つ該現像剤100重量部中にシリコンオイル又はワニス処理した疎水性無機微粉体0.6～1.6重量部を含有し、更に結着樹脂100重量部中にカルボキシル基或はその酸無水物からなる酸基を含む重合性モノマー単位を1～30重量部含有し、且つ設備が1～

70であることを特徴とする画像形成方法にある。

本発明において酸基を有する結着樹脂と、GPCチャートにおける分子量分布が少なくとも2つ以上の極大値を有するポリアルキレンと、表面をシリコンオイル又はワニスで処理した無機微粉体と体積平均粒径6～8 μm の磁性トナーと、テーバー摩耗試験機による削れ量が $4.0 \times 10^{-3} \text{cm}^3$ 以下の感光体を、該感光体に侵入量0.2～2.0mm、線圧 20g/cm をこえる圧力で当接されたクリーニングゴムブレードによって感光体表面の傷の発生が防止され微小ドットの再現性の良好な高画質のプリントが得られる。

感光体表面の傷の発生の原因となるのは複写またはプリント中に無機微粉体がゴムブレード等によって感光体表面とこすられた際の傷が主である。この場合一部の無機微粉体がトナー粒子等から遊離状態で存在することが感光体表面の傷の発生を促進している。

又本発明に係るクリーニング装置としてはブレードクリーニング方式が用いられる。

更にクリーニング工程に至る直前において必要に応じて現像剤クリーニングを容易にするために除電工程等を設けてもよい。

第1図にブレードクリーニング方式を用いたクリーニング装置の一例を示す。

図において、1は感光体を示し、この感光体は図中に矢印で示す方向に回転している。感光体1の表面には周知の方法で静電潜像が形成され、トナーによって該潜像は鏡面化され、この鏡面像は転写材に転写される。転写後に感光体1上に残留するトナー2を除去するために、クリーニング装置7を設ける。第1、2図で示すクリーニング装置は感光体1上のトナー2を掻き落とすように、感光体の表面に当接するクリーニング部材8と、該クリーニング部材8により感光体1から脱離したトナーを捕集する捕集部材9を備えている。一般に捕集部材9を感光体の表面に当接するように配置し、クリーニング部材8によって掻き落としたトナーがクリーニング装置の外に飛散するのを防止する。

クリーニング部材8はウレタンゴムの如き JIS-A 硬度60° ~ 80° の弾性ゴムブレードが好ましく、感光体1とは第2図のように当接角θが鋭角であることが好ましい。

この時当接する圧力P [g/cm]は $20 < P \leq 50$ で用いられる。P ≤ 20ではクリーニング不良や画像流れが生じ易く、P > 50ではブレードめくれや感光体表面の傷が生じ易い。

又クリーニングブレードの侵入量は0.2 ~ 2.0mm が用いられより好ましくは0.3 ~ 1.5mm が用いられる。本発明における侵入量とは第2図において感光体を取りはずした時にクリーニングブレードの先端が感光体表面に侵入する長さα [mm]を示し当接圧P [g/cm]とともにブレードクリーニングにおける重要な要素となる。

図中ブレード先端に接する破線の円は感光体表面と同心円であり、感光体の半径と破線円の半径との差を侵入量αとするものである。

本発明は感光体としては表面が有機化合物である画像形成装置に対し特に有効である。有機化合

物が表面層を形成している場合、トナー中に含まれる結着樹脂との接着性が良く、特に同質の材料を用いた場合、接点に於いては化学的な結合が生じ、トナーまたは現像剤と感光体表面の摩擦力が大となるからである。

本発明に用いる潜像担体の表面物質としては、シリコン樹脂、塩化ビニリデン、エチレン-塩ビ、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-メチルメタクリレート、スチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されることはなく、他のモノマー或は、例示樹脂間での共重合、ブレンド等も使用する事ができる。

感光体表面の摩耗特性はテーバー摩耗試験機による削れ量測定で $4.0 \times 10^{-2} \text{cm}^3$ 以下のものが用いられる。 $4.0 \times 10^{-2} \text{cm}^3$ をこえると感光体上に傷がつき易く画像欠損が発生し易い傾向がある。

摩耗特性の測定は以下のようにして行なった。

装 置：テーバー摩耗試験機

測定条件

試料調製：樹脂溶液をアルミ円板上に塗布、乾燥して50μ前後の塗膜を形成したものを
用いる

砥石型番：CS17

荷 重：1000g

回転速度：70 rpm

回転総数：5000回転

測定環境：温度 $23 \pm 1^\circ \text{C}$ 、湿度 $55 \pm 5\% \text{RH}$

本発明は、ドラム感光体の直径が50mm以下の画像形成装置に対し特に有効である。小径ドラムの場合、同一の線圧にしても曲率が大きい為、当接部に於いて圧力の集中が起り易い為である。

ベルト感光体でも同一の現象があると考えられ、転写部での曲率半径25mm以下の画像形成装置に対しても有効である。

本発明に係る酸基を有する結着樹脂としては様々な樹脂を用いることができるが本発明に用いることのできる、酸基を含有する重合性モノマーとしては以下のものが挙げられる。

アクリル酸、メタクリル酸のようなα；β-不飽和カルボン酸類；マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸オクチル、フマル酸、フマル酸ブチルのようなα，β-不飽和ジカルボン酸類又はそのハーフエステル類；n-ブテニルコハク酸、n-オクチニルコハク酸、n-ブテニルコハク酸ブチル、n-ブテニルマロン酸、n-ブテニルアジピン酸などのようなアルケニルジカルボン酸類又はそのハーフエステル類等が挙げられるが一部はジカルボン酸として樹脂中に存在することが好ましい。

この場合、結着樹脂全体量に対し、酸基を含む重合性モノマー量は、1~30重量部が好ましく、結着樹脂全体の酸価としては1~70、更に好ましくは5~50が良い。

本発明に用いた酸価の測定方法を以下に示す。

酸価はJIS K-0670に準じて測定する。

サンプル2~10gを200~300mlの三角フラスコに秤量し、エタノール：ベンゼン=1：2の混合溶媒約50ml加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪

いようであれば少量のアセトンを加えてもよい。フェノールフタレイン指示薬を用い、あらかじめ標定されたN/10水酸化カリウム〜エタノール溶液で滴定し、アルコールカリウム液の消費量からつぎの計算式(3)で酸価を求める。

$$\text{酸価} = \text{KOH}(\text{mol数}) \times N \times 56.1 / \text{試料重量} \dots (3)$$

(ただしNはN/10 KOHのファクター)

本発明に係るバインダー樹脂を得る為のコモノマーとしては次のようなものが挙げられる。

例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等の不飽和ポリエン

類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニル

ヘキシルケトン、メチルイソプロベニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；のビニル系モノマーが単独もしくは2つ以上で用いられる。

これらの中でもスチレン系共重合体、スチレンアクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

又架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられる。

本発明に用いられるビニル系共重合体は、以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であることが好ましい。

芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、エチレン

グリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び、

以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；更には、ポリエステル型シアクリレート化合物類、例えば、商品名MANDA（日本化学）が掲げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；等が挙げられる。

これらの架橋剤は、他のモノマー成分100重量部に対して、0.01～5重量部（更には0.03～3重量部）用いることが好ましい。

本発明に係るバインダー樹脂の合成方法は、基本的に2種以上の重合体を合成する方法が好ましい。

即ち、THFに可溶で且つ重合モノマーに可溶な第1の重合体を重合モノマー中に溶解し、モノ

マーを重合して樹脂組成物を得る方法である。この場合、前者と後者の重合体が均一に混合している組成物が形成される。

THFに可溶な第1の重合体は、溶液重合もしくはイオン重合などが好ましく、THFに不溶な成分を生成するための第2の重合体は、第1の重合体を溶解している条件下で架橋性モノマー存在下で懸濁重合もしくは乳化重合で合成することが好ましい。第1の重合体は第2の重合体を生成するための重合性単量体100重量部に対して10～120（好ましくは、20～100重量部）重量部使用するのが好ましい。

溶液重合で用いる溶媒としては、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール、ベンゼン等が用いられる。スチレンモノマーの場合はキシレン、トルエン又はクメンが好ましい。重合生成するポリマーによって適宜選択される。又開始剤は、ジ-tertブチルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、2,2'-アゾビス

イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4ジメチルバレロニトリル）等がモノマー100重量部に対して0.1重量部以上（好ましくは0.4～15重量部）の濃度で用いられる。反応温度としては、使用する溶媒、開始剤、重合するポリマーによって異なるが、70℃～180℃で行うのが良い。溶液重合に於いては溶媒100重量部に対してモノマー30重量部～400重量部で行うのが好ましい。

尚、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸類、又はそのハーフエステル類を用いて溶液重合を行なった場合、反応終了後昇温して反応溶媒を蒸発させる際ある程度無水化による環化が起こることがわかっており、本発明においてもIRにより確認された。

この酸無水物基を含有する共重合体を第1の重合体として用い水溶液中で懸濁重合を行なった場合、酸無水物基が開環しジカルボン酸となる。本発明者らの検討では、現像剤に含まれる酸基はモノカルボン酸よりもジカルボン酸の方が感光体表面の傷の防止に対してより好ましい（同じ酸価で

比較した場合）。これは、ジカルボン酸の場合一つのケイ素原子を2個のカルボキシル酸基が丁度さみ込む形で強固に結合するためと考えている。その際生成する環状構造が安定化に影響しているものと考えられる。

又本発明に用いられる疎水性無機微粉体は疎水性金属酸化物微粉末であることが好ましく、疎水性シリカ微粉末であることが更に好ましい。

表面をシリコンオイル処理したケイ酸微粉体を含有するトナーが感光体の保護に効果があることは特開昭61-277964号公報で開示されており有効な手段であると認められるが本発明のトナーに於いてはその表面が無数の酸基から構成されており、一般にケイ素と酸素の結合エネルギーが大きいことから予想されるように、このトナー表面にはシリコンオイル又はワニスで処理された無機微粉体が強く吸着していると考えられる。

吸着された該無機微粉体は遊離状態ではないので感光体表面を傷つけることなく、適度にシリコンオイル又はワニスを供給し感光体表面に薄

膜を形成し、摩擦抵抗及び表面エネルギーの低減によって更に感光体表面の傷を防止している。

上記効果は比表面積の大きく無機微粉体の添加量が多くかつ真密度の大きい本発明に係る現像剤で顕著であり、この効果によって本発明のトナーは感光体上の傷の防止に対しより厳しい条件下でより高い効果を達成し得る。

本発明中で用いられるシリコンオイル又はワニスで処理した無機微粉体のうちで、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が70～300m²/gの範囲内のものが良好な結果を与える。磁性トナー100重量部に対して無機微粉体0.5～1.6重量部使用するのが良い。

疎水性無機微粉体としては、負帯電性の疎水性シリカ微粉体が好ましい。

本発明に係る疎水性シリカ微粉体はトリボ電荷量が-100～-300μc/gを有するものが好ましく使用される。トリボ電荷量が-100μc/gに満たないものは、現像剤自体のトリボ電荷量を低下せしめ、湿度特性が低下する。又、-300μc/gを越え

るものを用いると現像剤担持体メモリーを促進させ、又、シリカの劣化等の影響を受け易くなり、耐久特性に支障をきたす。又、300m²/gより細かいものは現像剤への添加効果がなく、70m²/gよりあらいものは遊離物としての存在確率が大きく、シリカの偏積や凝集物による黒ボチの発生原因となり易い。

負帯電性のシリカ微粉体のトリボ値は次の方法で測定される。即ち、23.5℃、60%RHの環境下に1晩放置されたシリカ微粉体0.2gと200～300メッシュに主体粒度を持つ、樹脂で被覆されていないキャリアー鉄粉（例えば、日本鉄粉社製EFV200/300）9.8gとを前記環境下で精秤し、およそ50c.c.の容積を持つポリエチレン製ふた付広口びん中で十分に（手に持って上下におよそ50回約20秒間振とうする）混合する。

次に第3図に示す様に底に400メッシュのスクリーン33のある金属製の測定容器32に混合物約0.5gを入れ金属製のフタ34をする。この時の測定容器32全体の重量を秤りW₁(g)とする。次に、

吸引機31（測定容器32と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口37から吸引し風量調節弁36を調整して真空計35の圧力を250mmHgとする。この状態で充分吸引を行いシリカを吸引除去する。この時の電位計39の電位をV（ボルト）とする。ここで38はコンデンサーであり容量をC（μF）とする。又、吸引後の測定容器全体の重量を秤りW₂(g)とする。このシリカのトリボ電荷量（μc/g）は下式の如く計算される。

$$\text{トリボ電荷量} = \frac{C \cdot V}{W_1 - W_2}$$

ここで用いられるケイ酸微粉体は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが表面及びケイ酸微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、又Na₂O、SO₄²⁻等の製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

又、乾式シリカにおいては製造工程において例

えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能であり、それらも包含する。

その粒径は平均の一次粒径として、0.001～2μmの範囲内である事が望ましく、特に好ましくは、0.002～0.2μmの範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

本発明に用いられる微粉体のシリコンオイル処理においては、シリコンオイルがケイ酸微粉体の表面に塗布されることにより、シラノール基を完全に覆いかくすことができ、耐湿性が飛躍的に向上する。

本発明に使用されるシリコンオイル又はシリコンワニス固形分は、一般に次の式で示されるものであり、



R: C_{1~3}のアルキル基

R': アルキル, ハロゲン変性アルキル,
フェニル, 変性フェニル等のシリ
コンオイル変性基

R^{*}: C_{1~3}のアルキル基又はアルコキシ基

例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル
変性シリコンオイル、α-メチルスチレン変性
シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオ
イル、フッ素変性シリコンオイル等が挙げられ
る。又、上記シリコンオイルは好ましくは25℃
における粘度がおよそ50~1000センチストークス
のものが用いられる。分子量が低すぎるシリ
コンオイルは加熱処理等により、揮発分が発生す
ることがあり、又、分子量が高すぎると粘度が高
くなりすぎ処理操作がしにくくなる。

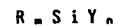
シリコンオイル処理の方法は公知の技術が用
いられ、例えば微粉体とシリコンオイルとをヘ
ンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合し
ても良いし、ベースシリカヘシリコンオイルを
噴霧する方法によっても良い。或は適当な溶剤に

シリコンオイルを溶解或は分散せしめた後、
ベースのシリカ微粉体とを混合した後、溶剤を除
去して作成しても良い。

又、本発明に用いられる微粉体を、まずシラン
カップリング剤で処理し、しかる後にシリコン
オイル又はシリコンワニスで処理することはよ
り好ましい。

一般にシリコンオイル処理のみでは、微粉体
表面を覆うためのシリコンオイル量が多く、処
理中に微粉体の凝集体ができ易く、現像剤に適
用した場合現像剤の流動性が悪くなる場合も考
えられ、シリコンオイルの処理工程を充分注意
する必要がある。そこで良好な耐湿性を保ちつ
つ、微粉体の凝集体を除くためには、ケイ酸微
粉体をシランカップリング剤で処理した後、シリ
コンオイルで処理する方がシリコンオイルの処
理効果を充分発揮できるということである。

本発明に用いられるシランカップリング剤は
一般式



R: アルコキシ基又は、塩素原子

m: 1~3の整数

Y: $\left\{ \begin{array}{l} \text{アルキル基} \\ \text{ビニル基, グリシドキシ基, メタ} \\ \text{クリル基を含む炭化水素基} \end{array} \right.$

n: 3~1の整数

で表わされるもので例えば代表的にはジメチル
クロルシラン、トリメチルクロルシラン、ア
リルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジ
シラザン、アリルフェニルジクロルシラン、
ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルト
リエトキシシラン、γ-メタクリルオキシ
プロピルトリメトキシシラン、ビニルト
リアセトキシシラン、ジビニルクロルシ
ラン、ジメチルビニルクロルシラン等を
挙げるができる。

上記微粉体のシランカップリング剤処理は、
微粉体を攪拌等によりクラウド状としたもの
に気化したシランカップリング剤を反応させる
乾式処理又は、微粉体を溶媒中に分散させシ
ランカップリング剤を滴下反応させる湿式法
等一般に知られた

方法で処理することができる。

本発明におけるシリコンオイル又はシリ
コンワニスの処理量は、微粉体の比表面積に
対し1~35%、より好ましくは2~30%が良
い。上記処理量を限定した理由は、シリ
コンオイル処理量が少なすぎると、シ
ランカップリング剤処理のみと同一の結果
となり耐湿性が向上せず高温下では微
粉体が吸湿してしまい高品位のコピー画
像が得られなくなる。又、シリコン油
イル処理量が多すぎると、前述の微粉
体の凝集体ができ易くなり、又、はな
はだしくは遊離のシリコンオイルが
できてしまうため、現像剤に適用した
場合流動性を向上することができない
等の欠点が生じる。

本発明における微粉体の疎水化度は、
以下の方法で測定された値を用いる。もち
ろん、この測定法を参照しながら他の測
定法の適用も可能である。

密栓式の200mlの分液ロートにイ
オン交換水100ml及び試料0.1gを入
れ、振とう機(ターブラシェーカー
ミキサーT2C型)で90rpmの条件で

10分間振とうする。振とう後10分間静置し、無機粉末層と水層が分離した後、下層の水層を20～30ml採取し、10mmセルに入れ、500nmの波長で微粉体を入れていないブランクのイオン交換水を基準として透過率を測定し、その透過率の値をもって無機微粉体の疎水化度とするものである。

本発明に係る疎水性シリカ微粉体の疎水化度は、60%以上（より好ましくは90%以上）を有する。疎水化度が90%未満であると、高湿下での無機微粉体の水分吸着により高品位の画像が得られにくい。

本発明に係るトナーに用いられるポリアルキレンはゲルパーミューションクロマトグラフィ（GPC）のチャートの分子量分布が2,000～80,000の範囲に少なくとも1つの主ピークを有しこの主ピークより低分子量側に少なくとも1つの他のピークを有するものが良い。

トナー中に添加されたポリアルキレンは細く分散しトナーまたは現像剤と感光体表面との摩擦力をコントロールし感光体表面の傷を防止する。こ

の再感光体表面に付着する導電性物質の除去のために適度の研磨力を有していた方が良く本発明に係る現像剤においては特定の感光体強度と特定のクリーニング部材圧接状態との組合せにおいて上述のポリアルキレンは最大の効果を発揮する。

より詳しくはGPCチャートにおける分子量の主ピークが2,000～80,000の範囲にあり少なくとも1つのピークが300～2,000の範囲にあるポリアルキレンが好ましい。又このポリアルキレンの主鎖中にプロピレン単位があることがより好ましい。該ポリアルキレンはトナー中の結着樹脂100重量部に対し0.1～10重量部好ましくは0.5～8重量部含有されると良い。

本発明の現像剤の窒素ガス吸着法によるBET比表面積は1.8～3.5m²/gである。この範囲において本発明現像剤は立ち上がりが早く、現像剤効率も良く、トナー表面の酸基の効果が強く、感光体上への傷の防止効果も高い。

又、本発明現像剤の真比重は1.45～1.8であり、この範囲において本発明現像剤は、現像の際

の潜像にのる量が適量であり、潜像に対して太くなったり細くなったりすることなく忠実な高濃度の画像が得られる。真比重が1.45以下では現像剤の飛散により装置内を汚染しやすくまたカブリの増大で感光体上の傷が生じ易くなる。

又、本発明の現像剤のゆるみ見掛密度は0.4～0.52g/cm³であり、真比重の大きさに比し、ゆるみ見掛密度が小さいことが特徴的である。真比重とゆるみ見掛密度から計算される空隙率は62～75%であることが好ましい。

空隙率（ε）は下記式で計算される。

$$\text{空隙率} = \frac{\text{真比重} - \text{見掛密度}}{\text{真比重}} \times 100 \quad [\%]$$

又、固め見掛密度は0.8～1.0の範囲が好ましくこの際の空隙率（ε）は40～50%が好ましい。

この範囲において本発明現像剤は、現像器内部での現像剤づまりを生じることなく、現像部への現像剤の補給が円滑に行なわれるため白ヌケを発生することなく、常に安定した濃度を保つことができ、且つトナーのもれや飛散を生じず多数回の

プリントテストにおいてもトナーが変質せずに感光体表面の傷を防止することが可能である。

磁性トナー粒子のBET比表面積はQUANTACHROME社製比表面積計オートソープ1を使用し、BET1点法により求めた。

本発明におけるゆるみ見掛密度は細川ミクロン製のパウダーテスター及び該パウダーテスターに付属している容器を使用して該パウダーテスターの取扱説明書の手順に従って測定した。

本発明における真密度の測定は微粉体を測定する場合、正確且つ簡便な方法として次の方法を採用した。

ステンレス製の内径10mm、長さ約5cmのシリンダーと、その中に密着挿入できる外径約10mm、高さ5mmの円盤(A)と、外径約10mm、長さ約8cmのピストン(B)を用意する。シリンダーの底に円盤(A)を入れ、次いで測定サンプル約1gを入れ、ピストン(B)を静かに押し込む。これに油圧プレスによって400kg/cm²の力を加え、5分間圧縮したものをとり出す。この圧縮サンプルの重さを秤

量 (W g) しマイクロメーターで圧縮サンプルの直径 (D cm)、高さ (L cm) を測定し、次式によって真密度を計算する。

$$\text{真密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{W}{\pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times L}$$

本発明に係る磁性トナーにおいては、体積平均粒径が6～8 μm を有し、好ましくは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17～60個数%含有され、6.35～10.08 μm の粒径を有する磁性トナー粒子が5～50個数%含有され、12.7 μm 以上の粒径を有する磁性トナー粒子が2.0体積%以下で含有され、

5 μm 以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.05N + k$$

[式中、Nは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.6乃至6.7の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。]

を満足する粒度分布を有する。

気味の画像となり易く、感光体上の傷も生じ易くなる。

又、6.35～10.08 μm の範囲の粒子が5～50個数%以下であることが良く、好ましくは8～40個数%が良い。50個数%より多いと、画質が悪化すると共に、必要以上の現像、即ち、トナーののりすぎが起こり、細線再現性が低下し、トナー消費量の増大を招く一方、5個数%未満であると、高画像濃度が得られにくくなる。又、5 μm 以下の粒径の磁性トナー粒子群の個数% (N%)、体積% (V%) の間に、 $N/V = -0.05N + k$ なる関係があり、 $4.6 \leq k \leq 6.7$ の範囲の正数を示す。好ましくは $4.6 \leq k \leq 6.2$ 、更に好ましくは $4.6 \leq k \leq 5.7$ である。先に示したように、 $17 \leq N \leq 60$ 、好ましくは $25 \leq N \leq 60$ 、更に好ましくは $30 \leq N \leq 60$ である。

$k < 4.6$ では、5.0 μm より小さな粒径の磁性トナー粒子数が少なく、画像濃度、解像性、鮮鋭さで劣ったものとなる。従来、不要と考えがちであった微細な磁性トナー粒子の適度な存在が、現

体積平均粒径6 μm 未満ではグラフィック画像などの画像面積比率の高い用途では転写紙上のトナーののり量が少なく画像濃度が低くなり易い。これは、後に述べる潜像におけるエッジ部に対して、内部の濃度が下がる理由と同じ原因によると考えられる。又6 μm 未満では感光体上に傷を生じ易い。

体積平均粒径8 μm を超える場合では解像度が良好でなく、又、耐久による画質の低下を生じ易い。又、5 μm 以下の粒径の磁性トナー粒子が17個数%未満であると、高画質に有効な磁性トナー粒子が少なく、特に、プリントアウトを続けることによってトナーが使われるに従い、有効な磁性トナー粒子成分が減少して、本発明で示すところの磁性トナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質が次第に低下してくる。又、60個数%を超える場合は、磁性トナー粒子相互の凝集状態が生じ易く、本来の粒径以上のトナー塊となるため、荒れた画質となり、解像性を低下させ、又は潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中ぬけ

像において、トナーの最密充填化を果たし、粗れない均一な画像を形成するのに貢献する。特に細線及び画像の輪郭部を均一に埋めることにより、視覚的にも鮮鋭さをより助長するものである。即ち、 $k < 4.6$ では、この粒度分布成分の不足に起因して、これらの特性の点で劣ったものとなる。

別の面からは、生産上も、 $k < 4.6$ の条件を満足するには分級等によって、多量の微粉をカットする必要がある、収率及びトナーコストの点でも不利なものとなる。又、 $k > 6.7$ では、必要以上の微粉の存在によって、繰り返しプリントアウトを続けるうちに、画像濃度が低下する傾向がある。この様な現象は、必要以上の荷電をもった過剰の微粉磁性トナー粒子が現像スリーブ上に帯電付着して、正常な磁性トナーの現像スリーブへの担持及び荷電付与を阻害することによって発生すると考えられる。又 $k > 6.7$ では感光体上の傷が生じ易い。

又、12.7 μm 以上の粒径の磁性トナー粒子が

2.0 体積%以下であることが良く、更に好ましくは1.0 体積%以下であり、更に好ましくは0.5 体積%以下である。2.0 体積%より多いと、細線再現における妨げになる。

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

即ち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて約1% NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解液水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5mg加入、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アバチャーとして100μアバチャーを用いて、個数を基準として

2～40μの粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求めた。

又、本発明に係るトナーに更に添加し得る着色材料としては、従来公知のカーボンブラック、銅フタロシアニン、鉄黒などが使用できる。

本発明に係る磁性トナーに含有される磁性微粒子としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルド、ニッケルなどの強磁性金属の粉末、もしくはマグネタイト、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、フェライトなどの合金や化合物が使用できる。

これらの磁性微粒子は窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは1～20 m^2/g 、特に2.5～12 m^2/g 、更にモース硬度が5～7の磁性粉が好ましい。この磁性粉の含有量はトナー重量に対して10～70重量%が良い。

又、本発明に係るトナーは負荷電性が好ましく必要に応じて荷電制御剤を含有しても良く、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸又はナフトエ

酸の金属錯塩等の負荷電制御剤が用いられる。更に本発明に係る磁性トナーは体積固有抵抗が $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、特に $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であるのがトリボ電荷及び静電転写性の点で好ましい。ここで言う体積固有抵抗は、トナーを100 kg/cm^3 の圧で成型し、これに100V/cmの電界を印加して、印加後1分を経た後の電流値から換算した値として定義される。

本発明の現像剤には、実質的な悪影響を与えない限りにおいて、更に他の内添剤例えば定着助剤(例えば低分子量ポリエチレンなど)、或は導電性付与剤として酸化スズの如き金属酸化物等を外添しても良い。

本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、或は結着樹脂溶液中に材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、或は、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合して乳化懸濁液とした後に重合させ

てトナーを得る重合法トナー製造法等、それぞれの方法が応用出来る。

【実施例】

以下実施例にもとづいて具体的に本発明の方法について説明する。しかしながら、これによって本発明の実施の態様がなんら限定されるものではない。製造例及び実施例中の部数は重量部である。

合成例1

反応器にクメン200重量部を入れ、還流温度まで昇温した。これにスチレンモノマー85重量部、アクリル酸モノマー15重量部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド8.5重量部混合した。更にクメン還流下(146℃～156℃)で溶液重合を完了し、昇温してクメンを除去した。得られたスチレン-アクリル酸共重合体30重量部を下記単量体混合物に溶解し、混合溶液とした。

(以下余白)

単量体混合物	配合比
スチレンモノマー	50 重量部
アクリル酸 n-ブチルモノマー	17 重量部
アクリル酸モノマー	3 重量部
ジビニルベンゼン	0.25 重量部
ベンゾイルパーオキサイド	1 重量部
tert-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート	0.7 重量部

上記混合溶液にポリビニルアルコール部分ケン化物 0.1 重量部を溶解した水 170 重量部を加え懸濁分散液とした。水 15 重量部を入れ置素置換した反応器に上記懸濁分散液を添加し、反応温度 70～95℃で 6 時間懸濁重合反応させた。反応終了後に分別し、脱水、乾燥し、共重合体の組成物を得た。該組成物はスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸 n-ブチル共重合体が均一に混合していた。

又この共重合体の酸価は 22.0 であった。

合成例 2

反応器にクメン 200 重量部を入れ、還流温度ま

で昇温した。下記混合物をクメン還流下で溶液重合し、反応終了後昇温して

単量体混合物	配合比
スチレンモノマー	90 重量部
マレイン酸 n-ブチル ハーフエステルモノマー	10 重量部
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	0.5 重量部

クメンを除去した。

上記スチレン-マレイン酸 n-ブチルハーフエステル共重合体 10 部を下記単量体混合物に溶解し、混合物とし、合成例 1 と同様にして

単量体混合物	配合比
スチレンモノマー	45 重量部
アクリル酸 n-ブチルモノマー	20 重量部
マレイン酸 n-ブチル ハーフエステルモノマー	5 重量部
ジビニルベンゼン	0.25 重量部
ベンゾイルパーオキサイド	0.65 重量部
tert-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート	0.85 重量部

スチレン-マレイン酸 n-ブチルハーフエステル共重合体とスチレン-アクリル酸 n-ブチル-マレイン酸 n-ブチルハーフエステル共重合体の組成物を得た。

この共重合体の酸価は 20.8 であった。

合成例 3

反応器にクメン 100 重量部を入れ還流温度まで昇温した。これにスチレンモノマー 70 部、アクリル酸 n-ブチルモノマー 15 重量部、マレイン酸 n-ブチルハーフエステル 7 重量部、ジビニルベンゼン 0.3 重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1.0 重量部の混合物をクメン還流下で 4 時間かけて滴下し、更に 4 時間重合反応を行ないその後、通常の減圧蒸留により溶媒を除去し共重合物を得た。

この共重合体の酸価は 19.5 であった。

比較合成例 1

スチレンモノマー 82 重量部、アクリル酸 n-ブチルモノマー 18 重量部、マレイン酸 n-ブチルハーフエステル 0 重量部とする以外は合成例 3 と同様に

行なった。

この共重合体の酸価は 0.4 であった。

製造例 1

合成例 1 の樹脂組成物	100 部
磁性体微粉体 (BET値 8.6 m ² /g)	100 部
負荷電性制御剤 (モノアゾ染料系クロム錯体)	1.1 部
低分子量エチレンプロピレン共重合体①	3 部

上記混合物を、140℃に加熱された 2 軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕粉を更に、コアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱社製エルボジェット分級機）で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して磁性トナー（I）を得た。

製造例 2

合成例 2 の樹脂組成物	100 部
磁性体微粉体 (BET値 8.6 m ² /g)	110 部
負荷電性制御剤 (モノアゾ染料系クロム錯体)	1.1 部
低分子量エチレンプロピレン共重合体①	3 部

上記混合物を製造例 1 と同様にして磁性トナー (Ⅱ) を得た。

製造例 3

合成例 3 の樹脂組成物 100 部
 磁性体微粉体 (BET 値 $8.6\text{m}^2/\text{g}$) 80 部
 負荷電性制御剤 (モノアゾ染料系クロム錯体) 1.1 部
 低分子量エチレンプロピレン共重合体② 3 部
 上記混合物を製造例 1 と同様にして磁性トナー (Ⅲ) を得た。

製造例 4

製造例 1 の磁性体量を 60 部とした以外は製造例 1 と同様にして体積平均粒径 $12\mu\text{m}$ の磁性トナー (Ⅳ) を得た。

製造例 5

比較合成例 1 の樹脂組成物 100 部
 磁性体微粉体 (BET 値 $7.7\text{m}^2/\text{g}$) 90 部
 負荷電性制御剤 (サリチル酸系クロム錯体) 1.1 部
 低分子量エチレンプロピレン共重合体③ 3 部

上記成分を製造例 1 と同様にして磁性トナー (Ⅴ) を得た。

以上製造例 1 ～ 5 で得た磁性トナー (Ⅳ) ～ (Ⅴ) の粒度データを第 1 表に示す。

又使用したエチレン-プロピレン共重合体の GPC チャートにおけるピーク位置の分子量を表 2 に示す。

(以下余白)

第 1 表 トナーの粒度分布

トナー No.	≤ 5 μm の粒子数 %	≥ 12.7 μm の粒子体積 %	6.35 ~ 10.0 μm の粒子数 %	体積平均粒径 (μm)	≤ 5 μm の粒子の個数 % / 体積 %	
I	45.8	0	24.8	6.7	2.7	
II	32.8	1.1	38.4	7.6	3.6	
III	47.9	0	22.4	6.5	2.5	
IV	8.8	40.5	52.1	12.1	18.4	
V	40.1	0.2	26.8	7.0	2.9	

第 2 表

	主たるピーク位置の分子量	他のピークの分子量
低分子量エチレン-プロピレン共重合体 ①	14,000	950
〃 ②	50,000	1,500
〃 ③	12,000	なし

実施例及び比較例

上記磁性トナーに疎水性シリカ微粉末を加えて、ヘンシェルミキサーで混合し疎水性シリカ微粉末が外添されている磁性トナーを有する現像剤を得た。

次に、これらの調製された個々の磁性現像剤を市販のレーザービームプリンター (LBP-8 II キヤノン製) をプリント速度 16 枚 (A4) / 分機に改造し、OPC ドラムを用い、又、クリーニング部材として硬度 65° のウレタン製ゴムブレードを使用し、現像バイアス 1500V_{pp}、周波数 1800Hz とし、反転現像方式で約 1 万枚の画出し試験を、低温低

湿 (15℃, 10% RH) 環境下で行なった。又、同時に感光ドラム表面の様子を観察した。

第3表に疎水性シリカ微粉末の物性を、第4表に現像剤の物性値及び現像剤の組成及び評価結果を示す。

第4表中のDmaxは一辺5mmのベタ黒正方形の画像の濃度を5点測定し平均したものであり、微小ドット再現性は第4図に示すような正方形の一辺が80μm及び50μmのチェッカー模様の画像の再現性を顕微鏡により画像の鮮鋭さ、非画像部へのとびちりに着目して観察して評価したものである。

以下に評価基準を示す。

カブリ

- … ほとんどない
- △ … カブっているが実用可
- × … 実用不可

感光体傷

- … 感光体上に全く傷が発生しない
- △ … 感光体上に傷の発生が見られるが

画像上問題なし。

△ … 感光体上に傷が発生し、画像上に1～3本の白スジが発生。

× … 感光体上に傷が発生し、画像上に3～数本の白スジが発生。

ドット再現性

- … 欠損2個以下
- △ … 欠損3～5個
- △ … 欠損6～10個
- × … 欠損11個以上

第3表 疎水性シリカ微粉末の物性

トナー No.	BET 比 表面積 (m ² /g)	トリボ 電荷量 (μc/g)	疎水化 度 (%)	処理剤
A	200	-170	93	HMDS
B	200	-200	95	DMSi
C	200	-250	93	HMDS/DMSi
D	200	-30	全て水 に濡れる	未処理

HMDS: ヘキサメチルジシラザン
DMSi: ジメチルシリコンオイル

第4表

	外 送 処 方			ク リ ー ニ ン グ 部 条 件			現 像 剤 物 性			画 像 評 価				
	磁性トナー	疎水性シリカ		侵入量 (mm)	当接圧 (g/cm)	感光体剥れ量 (×10 ³ cm ³)	BET 比表面積 (m ² /g)	ゆるみ 見掛け密度 (g/cm ²)	真 密 度 (g/cm ³)	Dmax	カブリ	ドット再現性		ドラム 傷
		種 類	量 (wt%)									80 μ	50 μ	
実施例 1	I	C	1.0	1.0	35	2.0	2.4	0.48	1.67	1.42	○	○	○	○
実施例 2	I	B	1.0	1.0	35	2.0	2.4	0.48	1.67	1.40	○	○	○	○
実施例 3	II	C	0.8	1.0	35	2.0	2.0	0.49	1.67	1.38	○	○	○	○
実施例 4	III	B	1.0	0.5	23	2.0	2.5	0.48	1.69	1.38	○	○	○	○△
実施例 5	I	C	1.0	1.0	35	2.0	2.4	0.48	1.67	1.42	○	○	○	○
実施例 6	I	C	1.0	1.0	35	3.8	2.4	0.48	1.67	1.42	○	○	○	○△
実施例 7	I	C	1.5	1.0	35	2.0	2.6	0.48	1.67	1.43	○△	○	○	○△
比較例 1	I	A	1.5	1.0	35	2.0	2.6	0.47	1.67	1.35	○△	○	○△	×
比較例 2	IV	B	0.4	1.0	35	2.0	1.4	0.53	1.41	1.33	○	△	×	○
比較例 3	V	C	1.8	1.0	35	2.0	2.5	0.50	1.68	1.10	○△	○	○	×
比較例 4	I	C	1.0	2.5	68	2.0	2.4	0.48	1.67	1.42	○	○	○	× ¹⁾
比較例 5	I	D	1.2	1.0	35	2.0	2.4	0.46	1.67	1.42	○	×	×	△
比較例 6	I	C	1.0	1.0	35	6.0	2.4	0.48	1.67	1.41	○	○	○	×
比較例 7	I	C	1.0	0.1	5	2.0	2.4	0.48	1.67	1.42	○	○	○	× ²⁾

*1 200 枚でブレードめくれ発生
*2 500 枚でクリーニング不良発生

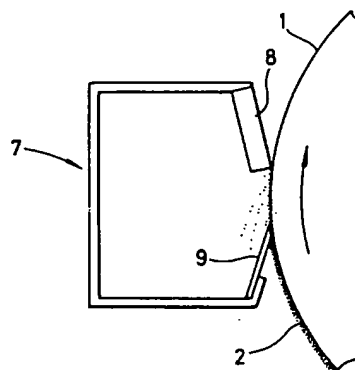
【発明の効果】

以上のように本発明によると、クリーニング工程による感光体の汚染がないため、画像欠損がなく、微小部分の再現性にも優れ、高品質な画像を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

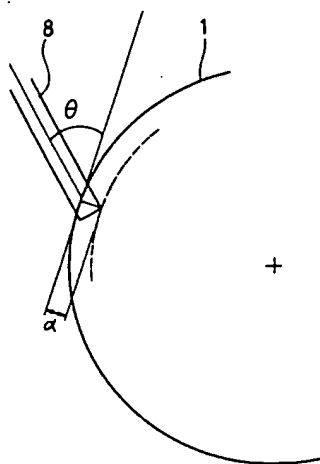
第1図は本発明のクリーニング装置の一例を示し、第2図はクリーニング部における侵入量 α 及び当接角 θ の説明図を示し、第3図はシリカ帯電量測定装置の概略図を示し、第4図は実施例及び比較例のドット再現性試験に用いた画像パターンの部分図を示す。

第1図

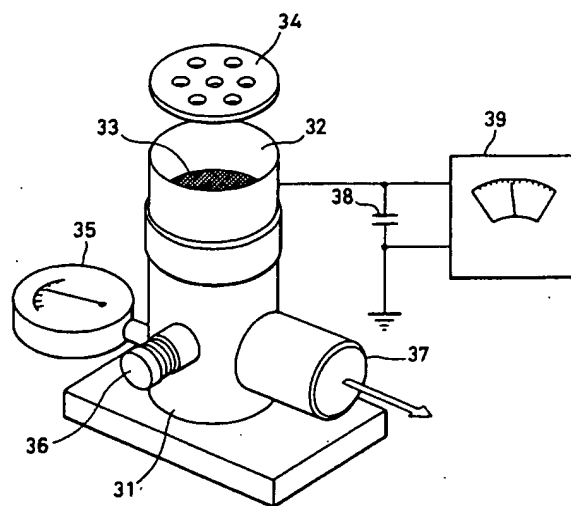


出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田 啓 雄
" 渡 辺 敬 介

第2図



第3図



第4図

